

10/520571

Rec'd PCT/P 07 JAN 2005

PCT/KR 02/01833

RO/KR 30.09.2002

REC'D 30 OCT 2002

WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 :
Application Number

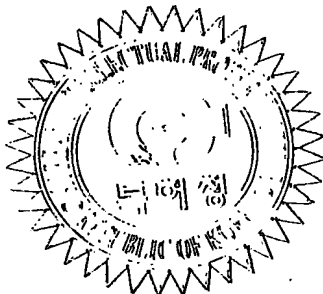
10-2002-0039204
PATENT-2002-0039204

출원 년 월 일 :
Date of Application

2002년 07월 08일
JUL 08, 2002

출원 인 :
Applicant(s)

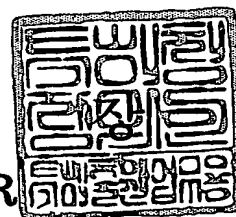
제일모직주식회사
CHEIL INDUSTRIES INC.



2002 년 09 월 30 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.07.08
【발명의 명칭】	난연성 열가소성 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	Flame Retardant Thermoplastic Resin Composition
【출원인】	
【명칭】	제일모직주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임종철
【성명의 영문표기】	LIM, Jong Cheol
【주민등록번호】	680215-1812321
【우편번호】	437-711
【주소】	경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 케미칼연구소
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양삼주
【성명의 영문표기】	YANG, Sam Joo
【주민등록번호】	650925-1896311
【우편번호】	437-711
【주소】	경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 케미칼연구소
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 최덕규 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
---------	----	---	--------	---

【가산출원료】	7	면	7,000	원
---------	---	---	-------	---

【우선권주장료】	0	건	0	원
----------	---	---	---	---

【심사청구료】	4	항	237,000	원
---------	---	---	---------	---

【합계】	273,000	원		
------	---------	---	--	--

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은

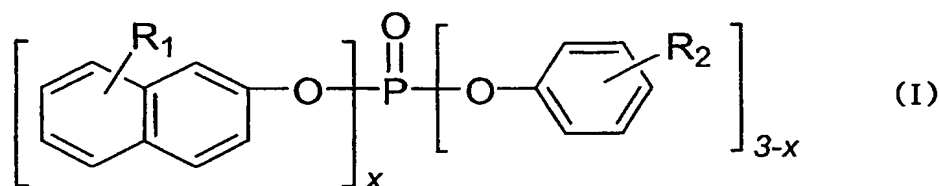
(A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~95 중량부;

(B) 비닐계 그라프트 공중합체 수지 1~50 중량부;

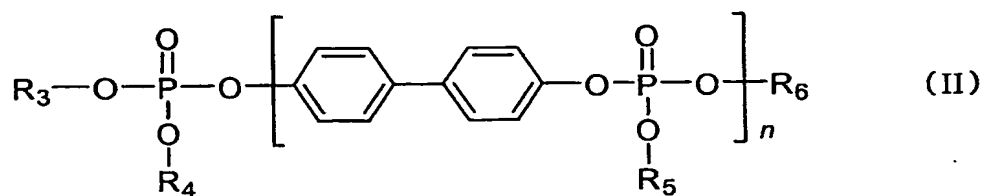
(C) 비닐계 공중합체 수지 또는 이들의 혼합물 0~50 중량부;

(D) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여, (D-1) 하기의 일반식(I)으로 표시되는 단량체형 인산 에스테르 화합물 또는 그 혼합물 5~95 중량부와 (D-2) 하기의 일반식(II)으로 표시되는 올리고머형 인산 에스테르계 화합물 또는 그 혼합물 95~5 중량부로 이루어지는 유기 인계 화합물의 혼합물 1~30 중량부; 및

(E) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C)의 100 중량부에 대하여, 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05~5 중량부로 구성되는 것을 특징으로 한다:



(상기 구조식(I)에서 R₁과 R₂는 각각 서로 독립적으로 수소 원자이거나 C₁~C₅ 알킬기이며, x는 0 또는 1~3의 정수이다.)



(상기 식(II)에서 R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 C₆~C₂₀ 아릴 또는 알킬 치환된 C₆~C₂₀ 아릴기이며, n은 반복단위의 수를 나타내는 정수로서 1 내지 5의 수이며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물에서 n의 평균값은 1 내지 3 이다.)

【색인어】

폴리카보네이트 수지, 비닐계 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 인산 에스테르 화합물, 올리고머, 유기 인계 화합물, 불소화 폴리올레핀계 수지

【명세서】**【발명의 명칭】**

난연성 열가소성 수지 조성물{Flame Retardant Thermoplastic Resin Composition}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】****<1> 발명의 분야**

<2> 본 발명은 난연성, 내열성 및 기계적 강도가 우수한 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 특정 단량체형 인산 에스테르 화합물, 특정 올리고머형 인산 에스테르 화합물 및 불소화 폴리올레핀계 수지로 구성되어, 난연성, 기계적 강도, 내열성, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관 특성이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 내용이다.

<3> 발명의 배경

<4> 폴리카보네이트/비닐계 공중합체의 블렌드는 통상 컴퓨터 하우징 또는 기타 사무용 기기와 같이 열을 많이 발산시키는 대형 사출물에 적용되기 때문에, 필수적으로 난연성과 높은 내열성 및 기계적 강도를 유지하여야 한다. 이러한 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위해 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬계 화합물이 사용되었다. 그러나 할로젠

계 난연제를 사용할 경우, 연소시에 발생하는 가스의 인체 유해성 문제 때문에 할로젠계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다.

- <5> 할로젠계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편적인 것은 인산 에스테르계 난연제를 사용하는 것이다. 미국특허 제 4,692,488호와 제 5,061,745호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 공중합체 및 단량체형 인산 에스테르로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나 이러한 단량체형 인산 에스테르계 화합물을 난연제로 사용한 수지 조성물은 내열도가 크게 저하되고, 난연제가 사출성형 중에 휘발하여 성형물의 표면에 침적하는 이른바 "쥬싱(juicing)" 현상이 발생하는 문제점이 있다.
- <6> 이러한 쥬싱 현상을 극복하기 위하여 흔히 사용되는 방법은 인산 에스테르 화합물의 분자량을 증가시키는 방법이다. 인산 에스테르 화합물의 분자량을 증가시키는 방법으로는 단량체형 인산 에스테르 화합물에 치환기를 도입하거나 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 사용하는 방법이 있다. 미국특허 제 5,206,404호에는 알킬기 치환 아릴 인산 에스테르 화합물을 사용하여 내산화 및 내가수분해 안정성이 향상된 조성물이 개시되어 있고, 일본특허 공개공보 59-202,240호에는 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 제조하는 방법이 개시되어 있으며, 이 화합물이 폴리아

미드 또는 폴리카보네이트 수지의 난연제로 사용될 수 있음이 개시되어 있다. 미국특허 제 5,204,394호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 스티렌 함유 공중합체 또는 그라프트 공중합체 및 인산 에스테르 올리고머로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 알킬기 치환 아릴 인산 에스테르 화합물이나 올리고머형 축합 인산 에스테르 형태의 난연제를 열가소성 수지에 적용하는 것은 분자량이 작은 단량체형의 인산 에스테르를 사용하는 경우에 대비하여 주상 현상 발생이 적고 내열성이 비교적 향상되는 장점이 있으나, 같은 중량의 치환되지 않은 단량체형 인산 에스테르계 난연제를 사용하였을 경우 보다 난연도가 저하되는 단점을 갖고 있기 때문에 동등한 수준의 난연도를 확보하기 위하여 더 많은 양의 난연제를 첨가하여야 한다.

<7> 상기의 단량체형 및 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 혼용하여 사용함으로써 두 가지 난연제의 단점을 서로 보완해주는 방법도 있다. 미국특허 제 5,672,645호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 비닐계 공중합체 및 그라프트 공중합체로 이루어진 조성물에 단량체형 인산 에스테르 화합물과 레조시놀, 히드로퀴논 또는 비스페놀-A로부터 유도된 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물 및 불소화 폴리올레핀을 적용한 PC/ABS 수지 조성물의 내응력크랙 특성이 향상된다는 내용이 개시되어 있다. 그러나 이 경우에도 단량체형 인산 에스테르계 난연제가 일정량 이상 존재하기 때문에 내열도 저하와 주상 현상을 완전히 방지하지는 못하였으며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 난연제로 사용하는 만큼 수지 조성물의 난연성이 저하되는 문제점이 발생한다.

<8> 본 발명자들은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구 검토한 결과, 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 단량체형 인산 에스테르 화합물, 특정 올리고머형 인산 에스테르계 화합물 및 불소화 폴리올레핀계 수지

로 구성된 수지 조성물이 난연성, 기계적 강도, 내열성, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관 특성 등의 물성 밸런스(balance)가 우수함을 발견하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <9> 본 발명의 목적은 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 단량체형 인산 에스테르 화합물, 특정 올리고머형 인산 에스테르계 화합물 및 불소화 폴리올레핀계 수지로 구성되어, 기계적 강도, 내열성, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관 특성이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 발명의 구체예에 대한 상세한 설명

<11> 본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은

<12> (A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~95 중량부;

<13> (B) (B-1) (B-1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 (B-1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수 말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 구성된 5~95 중량부의 단량체 혼합물

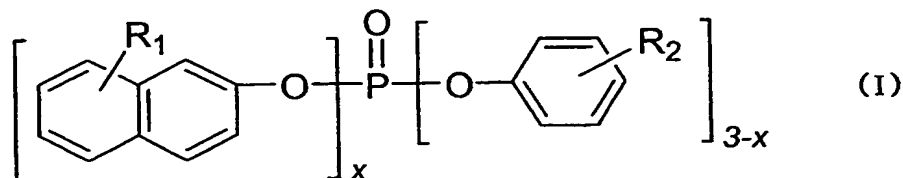
을 (B-2) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체 (EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 중 하나 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 고무질 중합체 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 비닐계 그래프트 공중합체 1~50 중량부;

<14> (C) (C-1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, C_1 ~ C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1 ~ C_8 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 (C-2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C_1 ~ C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1 ~ C_8 아크릴산 메틸 에스테르류, 무수말레인산, C_1 ~ C_4 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들의 혼합물 0~50 중량부;

<15> (D) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여, (D-1) 하기의 일반식 (I)로 표시되는 단량체형 인산 에스테르 화합물 또는 그 혼합물 5~95 중량부와 (D-2) 하기의 일반식 (II)로 표시되는 올리고머형 인산 에스테르계 화합물 또는 그 혼합물 95~5 중량부로 이루어진 유기 인계 화합물의 혼합물 1~30 중량부; 및

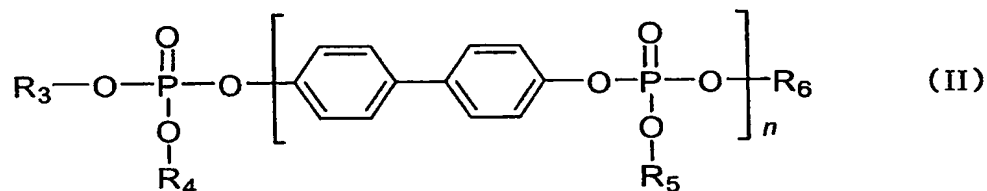
<16> (E) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여, 평균 입자 크기가 0.05~1000 μ m이고, 밀도가 1.2~2.3 g/cm³인 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05~5 중량부로 구성되는 것을 특징으로 한다.

<17>



<18> (상기 구조식 (I)에서 R_1 과 R_2 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자이거나 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬기이며, x 는 0 또는 1~3의 정수이다.)

<19>



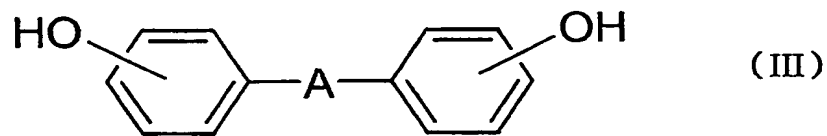
<20> (상기 구조식(II)에서 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 $\text{C}_6\text{~C}_{20}$ 아릴 또는 알킬 치환된 $\text{C}_6\text{~C}_{20}$ 아릴기이며, n 은 반복단위의 수를 나타내는 정수로서 1 내지 5의 수이며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물에서 n 의 평균값은 1 내지 3 이다.)

<21> 이하, 본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물의 각 성분인 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체 수지, (C) 비닐계 공중합체 수지, (D-1) 단량체형 인산 에스테르 화합물, (D-2) 올리고머형 인산 에스테르 화합물 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지에 대하여 상세히 설명한다.

<22> (A) 폴리카보네이트 수지

<23> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 구성성분(A)인 방향족 폴리카보네이트 수지는 하기 일반식(III)으로 표시되는 디페놀류를 포스젠, 할로젠 포르메이트 또는 탄산 디에스테르와 반응시킴으로서 제조될 수 있다.

<24>



<25> (상기 식에서, A는 단일 결합, $C_1 \sim C_5$ 의 알킬렌, $C_1 \sim C_5$ 의 알킬리덴, $C_5 \sim C_6$ 의 시클로알킬리덴, -S-또는 -SO₂-를 나타낸다.)

<26> 상기 일반식(III)의 디페놀의 구체예로서는 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 등을 들 수 있다. 이들 중, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산 등이 바람직하며, 더욱 바람직하면서 공업적으로 가장 많이 사용되는 방향족 폴리카보네이트는 비스페놀-A라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판으로부터 제조된다.

<27> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 적합한 폴리카보네이트로서는 중량평균 분자량이 10,000~200,000인 것을 들 수 있으며, 15,000~80,000인 것이 바람직하다.

<28> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트로는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 중합에 사용되는 디페놀류 전량에 대하여 0.05~2몰%

의 3가 또는 그 이상의 다관능 화합물, 예를 들면 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수 있다.

<29> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트로는 호모-폴리카보네이트, 코-폴리카보네이트를 들 수 있으며, 또한 코-폴리카보네이트와 호모-폴리카보네이트의 블렌드 형태로 사용하는 것도 가능하다.

<30> 또한, 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트는 에스테르 전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산 존재하에 중합반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카르보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.

<31> (B) 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체

<32> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 그라프트 공중합체 (B)는
 (B-1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, $C_1 \sim C_8$ 메타크릴산 알킬 에스테르류, $C_1 \sim C_8$ 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와,
 (B-1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, $C_1 \sim C_8$ 메타크릴산 알킬 에스테르류, $C_1 \sim C_8$ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, $C_1 \sim C_4$ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 구성된 5~95 중량부의 단량체 혼합물(B-1)을, 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체 (EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 중 하나 또는 이들

의 혼합물로부터 선택된 5~95 중량부의 고무질 중합체(B-2)에 그라프트 중합하여 얻은 것이다.

- <33> 상기의 $C_1 \sim C_8$ 메타크릴산 알킬 에스테르류 또는 $C_1 \sim C_8$ 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 알킬 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드릴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 메틸 에스테르 또는 메타크릴산 프로필 에스테르를 들 수 있다.
- <34> 비닐계 그라프트 공중합체 (B)의 바람직한 예로서는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌과 아크릴로니트릴 및 선택적으로 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단량체를 혼합물의 형태로 그라프트 공중합한 것을 들 수 있다.
- <35> 다른 바람직한 비닐계 그라프트 공중합체 (B)로서는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 (메타)아크릴산 메틸에스테르의 단량체를 그라프트 공중합한 것을 들 수 있다.
- <36> 더욱 바람직한 그라프트 공중합체 (B)는 ABS 그라프트 공중합체이다.
- <37> 상기 고무(B-2)의 입경은 내충격성 및 성형물의 표면 특성을 향상시키기 위하여 0.05~4 μ m인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <38> 상기의 그라프트 공중합체를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법 중 어느 것이나 사용될 수 있고, 바람직한 제조방법으로는 고무질 중합체의 존재하에 전술

한 방향족 비닐계 단량체를 투입하여 중합 개시제를 사용하여 유화 중합 또는 피상중합시키는 것이다.

<39> (C) 비닐계 공중합체

<40> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체 (C)로는 (C-1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, $C_1 \sim C_8$ 메타크릴산 알킬 에스테르류, $C_1 \sim C_8$ 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 (C-2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, $C_1 \sim C_8$ 메타크릴산 알킬 에스테르류, $C_1 \sim C_8$ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, $C_1 \sim C_4$ 알킬 또는 페닐 핵치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물을 들 수 있다.

<41> 상기의 $C_1 \sim C_8$ 메타크릴산 알킬 에스테르류 또는 $C_1 \sim C_8$ 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 알킬 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드릴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 메틸 에스테르 또는 메타크릴산 프로필 에스테르를 들 수 있다.

<42> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 열가소성 비닐계 공중합체 (C)는 그래프트 공중합체 (B)의 제조시에 부산물로서 생성될 수가 있으며, 특히 적은 양의 고무질 중합체에 과량의 단량체 혼합물을 그래프트시키는 경우나 분자량 조절제로 사용되는 연쇄이동제(chain transfer agent)를 과량으로 사용하는 경우에 더욱 많이 발생한다. 본 발

명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체 (C)의 함량은 그라프트 공중합체 (B)의 부산물을 포함하여 나타낸 것은 아니다.

<43> 바람직한 비닐계 공중합체 (C)로서는 스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물, α -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물 또는 스티렌, α -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조된 것을 들 수 있다. 상기의 비닐계 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법으로 제조될 수 있으며, 중량 평균 분자량이 15,000~400,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<44> 다른 바람직한 비닐계 공중합체 (C)로서는 메타크릴산 메틸 에스테르 단량체와 선택적으로 아크릴산 메틸 에스테르 또는 아크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조된 것을 들 수 있다. 구성성분 (C)인 메타크릴산 메틸 에스테르계 중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법으로 제조될 수 있으며, 중량 평균 분자량이 20,000~250,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<45> 또 다른 바람직한 비닐계 공중합체 (C)는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체로서, 연속괴상중합법 및 용액중합법을 이용하여 제조할 수 있다. 두 단량체 성분의 조성비는 넓은 범위에서 변화될 수 있으며, 바람직하기로는 무수말레인산의 함량이 5~50 중량%인 것이 바람직하다. 스티렌/무수말레인산계 공중합체의 분자량 역시 넓은 범위의 것이 사용될 수 있으나, 중량평균 분자량 20,000~200,000 및 고유점도 0.3~0.9인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

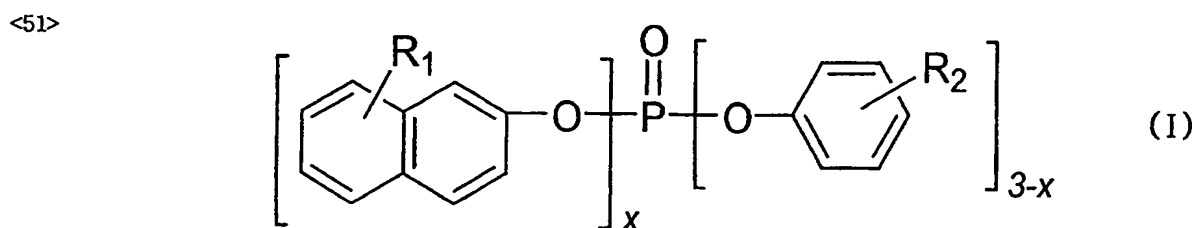
<46> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체 (C)의 제조에 사용되는 스티렌 단량체는 p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌 및 α -메틸스티렌과 같은 다른 치환된 비닐계 단량체로 대체하여 사용할 수 있다.

<47> 상기에서 설명한 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체 (C)는 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 형태로도 사용된다.

<48> (D) 유기인계 화합물

<49> (D-1) 단량체형 인산 에스테르 화합물

<50> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 단량체형 인산 에스테르 화합물은 하기의 일반식 (I)으로 표시되는 인산 에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물이다.



<52> (상기 구조식 (I)에서 R_1 과 R_2 는 각각 서로 독립적으로 수소 원자이거나 C_1-C_5 알킬기이며, x 는 0 또는 1~3의 정수이다. 바람직한 R_1 과 R_2 로는 수소 원자 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸기가 바람직하다.)

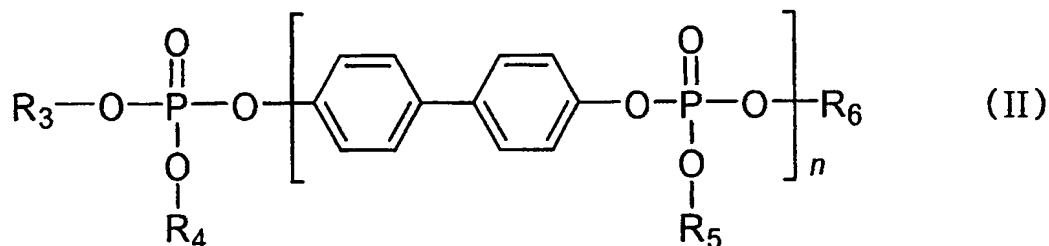
<53> 본 발명에 따른 상기 구조식 (I)과 같은 인산 에스테르 화합물의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 옥시염화인(phosphorous oxychloride; POCl_3)에 R_1 기가 치환된 나프틸기를 가진 방향족 알코올과 R_2 기가 치환된 페닐기를 가진 방향족 알코올

을 50℃~200℃의 온도에서 동시에 또는 순차적으로 반응시켜서 제조된다. 본 발명에 따른 상기 구조식 (I)과 같은 단량체형 인산 에스테르 화합물을 제조하는 데에 사용될 수 있는 촉매로는 염화알루미늄(AlCl_3), 염화마그네슘(MgCl_2) 또는 염화아연(ZnCl_2) 등의 염화금속이 있다.

<54> (D-2) 올리고머형 인산 에스테르 화합물

<55> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 올리고머형 인산 에스테르 화합물은 하기의 일반식 (II)로 표시되는 인산 에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물이다.

<56>



<57> (상기 식(II)에서 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 아릴 또는 알킬 치환된 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 아릴기이며, n 은 반복단위의 수를 나타내는 정수로서 1 내지 5의 수이며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물에서 n 의 평균값은 1 내지 3이다. 바람직한 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 페닐기 또는 나프틸기이거나 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기 또는 나프틸기이며, 이중 페닐기, 나프틸기 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸기가 치환된 페닐기가 더욱 바람직하다.)

<58> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 상기 일반식(Ⅱ)의 화합물은 비페놀(biphenol)로부터 유도된 올리고머형 인산 에스테르 화합물이다.

<59> 즉, 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 난연제 구성성분 (D-2)는 n의 평균값이 1~3인 올리고머형의 비페놀 유도 인산 에스테르이다. 본 발명에서는 n의 값이 서로 다른 인산 에스테르 화합물이 단독 또는 혼합된 형태로 사용될 수 있는데, 중합공정에서 제조될 때에 각각의 성분들이 이미 혼합되어 있는 것을 사용하거나, 각각 별도로 제조된 n 값이 다른 인산 에스테르 화합물들을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다.

<60> (E) 불소화 폴리올레핀계 수지

<61> 본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물의 제조에 사용되는 불소화 폴리올레핀계 수지(E)는 종래의 이용 가능한 수지로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오로라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.

<62> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 불소화 수지는 공지의 중합방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 예를 들면 7~71 kg/cm²의 압력과 0~200℃의 온도, 바람직하기로는 20~100℃의 조건에서 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 퍼옥시디설페이트 등의 자유 라디칼 형성 촉매가 들어있는 수성 매질내에서 제조될 수 있다.

- <63> 불소화 폴리올레핀계 수지는 에멀전(emulsion) 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용될 수 있다. 에멀전 상태의 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용하면 전체 수지 조성물 내에서의 분산성이 양호하나, 제조공정이 복잡해지는 단점이 있다. 따라서 분말상태라 하더라도 전체 수지 조성물 내에 적절히 분산되어 섬유상 망상을 형성할 수 있으면, 분말상태로 사용하는 것이 바람직하다.
- <64> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 바람직하게 사용될 수 있는 불소화 폴리올레핀계 수지로는 입자 크기가 $0.05 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 이고, 비중이 $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ 인 폴리테트라플루오로에틸렌이 있다.
- <65> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 불소화 폴리올레핀 수지의 함량은 기초 수지 구성성분 (A)+(B)+(C)의 100 중량부에 대하여 $0.05 \sim 5$ 중량부이다.
- <66> 본 발명의 난연성 열가소성 수지조성물에는 난연성 개선을 위해, 상기에 설명한 성분 이외에 기타 유기 인산 에스테르 화합물, 할로젠 함유 유기 화합물, 시아누레이트 화합물, 금속염 등과 같이 일반적으로 널리 상용화된 난연제 및 난연 보조제를 추가로 사용할 수 있다. 난연 보조제로 사용 가능한 금속염은 통상적으로 널리 알려진 술폰산 금속염 및 술폰 술폰산 금속염 등이 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- <67> 본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 보강재, 무기물 첨가제 안료 또는 염료 등의 일반적인 첨가제를 포함할 수 있으며, 부가되는 무기물 첨가제는 기초수지 구성성

분 (A)+(B)+(C)의 100 중량부에 대하여 0~60 중량부, 바람직하게는 0.1~40 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

<68> 본 발명의 수지 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기 내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

<69> 본 발명의 조성물은 여러 가지 제품의 성형에 사용될 수 있으며, 특히 고온에서 사출되면서 난연성 및 높은 내충격성이 요구되는 컴퓨터 하우징과 같은 전기, 전자 제품의 하우징의 제조에 적합하다.

<70> 실시예

<71> 이하, 후술하는 실시예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

<72> (A) 폴리카보네이트 수지

<73> 중량평균분자량(Mw) 25,000인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

<74> (B) 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체

<75> 단량체 전량에 대하여 부타디엔 함량이 58중량부가 되도록 부타디엔 고무 라텍스를 투입하고, 스티렌 31 중량부, 아크릴로니트릴 11 중량부 및 탈이온수 150 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 큐멘히드로퍼옥사이드 0.4 중량부, t-

도데실 메르캅탄 연쇄이동제 0.3 중량부를 부가시켜 5시간 동안 75℃로 유지하면서 반응시켜 ABS 그라프트 라텍스를 제조하였다. 생성 중합체 라텍스에 1% 황산용액을 첨가하고, 응고시킨 후 건조하여 그라프트 공중합체 수지를 분말 상태로 제조하였다.

<76> (C) 비닐계 공중합체 수지

<77> 스티렌 71 중량부, 아크릴로니트릴 29 중량부 및 탈이온수 120 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 아조비스이소부티로니트릴 0.17 중량부, t-도데실 메르캅탄 연쇄이동제 0.4 중량부 및 트리칼슘포스페이트 0.5 중량부를 첨가하여 75℃에서 5시간 동안 현탁중합하여 SAN 공중합체 수지를 제조하였다. 이 공중합체를 수세, 탈수 및 건조시켜 분말 상태의 SAN 공중합체 수지를 얻었다.

<78> (D) 유기인계 화합물

<79> (D-1) 단량체형 인산 에스테르 화합물

<80> (D-1.1) 본 발명의 실시예에서 사용된 다른 단량체형 인산 에스테르 화합물은 일본 Daihachi사의 트리페닐포스페이트(TPP)를 사용하였다.

<81> (D-1.2) 본 발명의 실시예에 사용된 단량체형 인산 에스테르 화합물은 포스포러스 옥시클로라이드에 페놀과 2-나프톨을 반응시켜 얻었으며, 이 화합물은 트리페닐포스페이트가 2.5 중량 %, 상기의 일반식 (I)에서 R₁과 R₂가 모두 수소 원자이고 x가 1인 화합

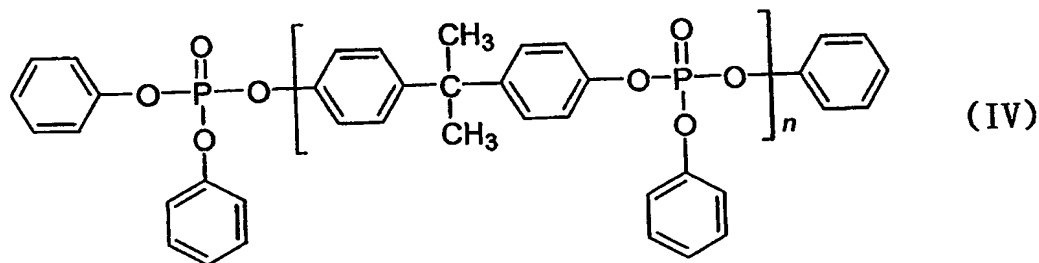
물이 88 중량 %, R_1 과 R_2 가 모두 수소 원자이고 x 가 2인 화합물이 9 중량 % 포함된 인산 에스테르 화합물의 혼합물이다.

<82> (D-2) 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물

<83> 본 발명의 실시예에서 사용된 올리고머형 인산 에스테르 화합물은 상기의 일반식 (II)에서의 n 의 값이 0인 것이 1.2 중량%, n 의 값이 1인 것이 89.1 중량% 및 n 의 값이 2 이상인 것이 9.7 중량% 포함되어 있으며, 평균 n 값이 1.05이고, R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 이 각각 페닐기인 비페놀 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물을 사용하였다.

<84> (D-3) 본 발명의 비교실시예에서 사용된 올리고머형 인산 에스테르 화합물은 하기의 일반식 (IV)와 같은 구조를 갖는 비스페놀-A 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물로서, 중합도 n 의 값이 0인 것이 중량 3.4 중량%, n 의 값이 1인 것이 85.4 중량% 및 n 의 값이 2 이상인 것이 11.1 중량% 포함되어 있는 일본 Daihachi사의 CR-741S를 사용하였다.

<85>



<86> (E) 불소화 폴리올레핀계 수지

<87> 미국 Dupont사의 테프론(상품명) 7AJ를 사용하였다.

<88> 실시예 1~4

<89> 표 1에 나타나 있는 조성의 각 구성성분과 안정제를 첨가하여 통상의 혼합기에서 혼합하고, L/D=35, $\phi=45\text{mm}$ 인 이축 압출기를 이용하여 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하였으며, 제조된 펠렛은 사출성형을 하기 전에 80°C 에서 5시간 이상 건조하였다. 사출온도 250°C 에서 물성측정 및 난연도 평가를 위한 시편을 10 oz 사출기를 이용하여 제조하였다. 이들 시편은 23°C , 상대습도 50%에서 48시간 방치한 후, 물성 및 난연성을 측정하였다.

<90> 비교실시예 1~4

<91> 비교실시예 1~4는 실시예 1~4와 같은 수지 조성에서, 본 발명의 특정 올리고머형 인산 에스테르 화합물(D-2) 대신에 비스페놀-A 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물(D-3)를 사용한 것이다.

<92>

【표 1】

		실시예				비교실시예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
(A)폴리카보네이트 수지		75	75	75	75	75	75	75	75
(B)비닐계그래프트공중합체		11	11	11	11	11	11	11	11
(C)비닐계 공중합체		14	14	14	14	14	14	14	14
(D)유기인계화합물	(D-1.1)	2	6	10	-	2	6	10	-
	(D-1.2)	-	-	-	10	-	-	-	10
	(D-2)	14	10	6	6	-	-	-	-
	(D-3)	-	-	-	-	14	10	6	6
(E)불소화폴리올레핀계 수지		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

- <93> 상기 실시예 및 비교실시예에서 성형된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 측정하였다.
- <94> (1) 난연도는 UL-94 규정에 준하여 1.6 mm 두께의 시편을 이용하여 평가하였다.
- <95> (2) 노치 아이조드 충격강도는 1/8" 시편에 대하여 ASTM D256 규격에 따라 측정하였다.
- <96> (3) VST(Vicat 연화온도)는 ASTM D1525 규격에 의하여 평가하였다.
- <97> 실시예 1~4 및 비교실시예 1~4에서 제조된 수지의 조성 및 물성을 하기 표 2에 나타내었다.

<98>

【표 2】

	실시예				비교실시예			
	1	2	3	4	1	2	3	4
UL 94 난연도(1.6 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	Fail	V-1	V-1	V-1
Izod 충격강도 (1/8", kgcm/cm)	46	46	46	40	29	37	38	31
Vicat 연화온도(℃)	95	92	85	87	89	86	82	80

- <99> 상기의 결과로부터, 본 발명의 단량체형 인산 에스테르 화합물과 특정 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 혼합하여 사용하게 되면, 비교실시예에서 사용한 것과 같은 분자량이 높은 비스페놀-A 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물(D-3)을 혼용하여 사용하는 경우에 비하여 우수한 난연성과 내열성을 유지하면서 내충격성에서도 우수한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

<100> 즉, 본 발명에서 단량체형 인산 에스테르 화합물과 혼용하여 사용되는 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 분자량이 비교실시예에서 사용된 비스페놀-A 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물에 비하여 낮음에도 불구하고, 본 발명의 실시예에서 나타난 수지 조성물이 비교실시예에서 나타난 것에 비하여 더 높은 내열도(Vicat 연화온도)를 나타내며, 난연성에 있어서도 우수함을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 비교실시예에서 사용된 비스페놀-A 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 단량체형 인산 에스테르 화합물과 혼용하여 사용하는 경우 비스페놀-A 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 상대적 양이 증가함에 따라 충격강도가 급격히 저하되는 반면, 본 발명의 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 단량체형 인산 에스테르 화합물과 혼용하여 사용하는 경우에는 두 화합물의 상대적 조성 변화에 관계없이 일정하게 높은 충격강도를 나타낸다.

【발명의 효과】

<101> 본 발명은 난연성, 기계적 강도, 내열성, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관특성 등의 물성 밸런스(balance)가 우수하여 컴퓨터 모니터의 외장이나 기타 사무용 기기의 사출물을 제조하는 데 유용한 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과를 가진다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

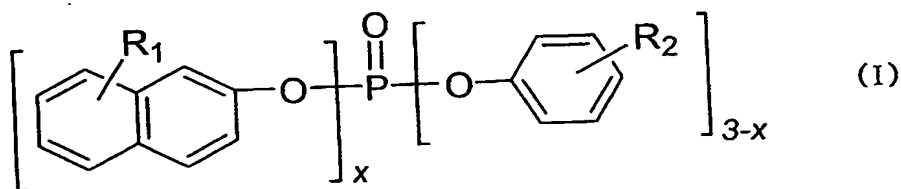
(A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~95 중량부;

(B) (B-1) (B-1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 (B-1.2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 구성된 단량체 혼합물 5~95 중량부를 (B-2) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체 (EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 중 하나 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 고무질 중합체 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 비닐계 그래프트 공중합체 1~50 중량부;

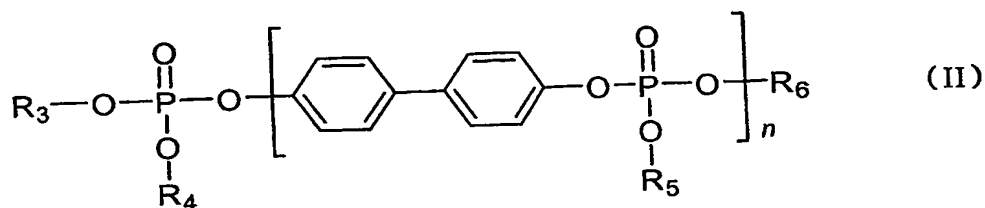
(C) (C-1) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 (C-2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 메틸 에스테르류, 무수말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들의 혼합물 0~50 중량부;

(D) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여, (D-1) 하기의 일반식 (I)로 표시되는 단량체형 인산 에스테르 화합물 또는 그 혼합물 5~95 중량부와 (D-2) 하기의 일반식 (II)로 표시되는 올리고머형 인산 에스테르계 화합물 또는 그 혼합물 95~5 중량부로 이루어진 유기 인계 화합물의 혼합물 1~30 중량부; 및

(E) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여, 평균 입자 크기가 0.05~1000 μm 이고, 밀도가 1.2~2.3 g/cm³인 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05~5 중량부로 구성되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.



(상기 구조식 (I)에서 R₁과 R₂는 각각 서로 독립적으로 수소 원자이거나 C₁-C₅ 알킬기이며, x는 0 또는 1~3의 정수이다.)



(상기 식(Ⅱ)에서 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 $C_6 \sim C_{20}$ 아릴 또는 알킬 치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 아릴기이며, n 은 반복단위의 수를 나타내는 정수로서 1 내지 5의 수이며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물에서 n 의 평균값은 1 내지 3 이다.)

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 구조식 (Ⅰ)로 표시되는 구성성분 (D-1)의 R_1 과 R_2 가 각각 수소 원자 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t -부틸 등의 알킬기인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 구조식 (Ⅱ)로 표시되는 구성성분 (D-2)의 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 이 각각 페닐기, 나프틸기이거나 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t -부틸 등의 알킬기가 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

【청구항 4】

제 1항의 난연성 열가소성 수지 조성물로부터 제조된 성형품.